

No title available

Publication number: JP2720712 (B2)

Publication date: 1998-03-04

Inventor(s): ISHIMOTO TSUKASA. ; GOTO KAZUYUKI. ; KAWAKAMI SHUGO

Applicant(s): ARAKAWA CHEM IND CO LTD. ; ARAKAWA KAGAKU KOGYO KK

Classification:

- international: C09J133/08; C09J133/04; C09J167/00; C09J167/02;
 C09J193/04; C09J193/04; C09J133/08; C09J133/04;
 C09J167/00; C09J193/00; C09J193/00; (IPC1-7): C09J193/04;
 C09J133/08; C09J167/02

- European:

Application number: JP19920146457 19920512

Priority number(s): JP19920146457 19920512

Also published as:

JP5311137 (A)

Cited documents:

JP63241084 (A)

JP64016882 (A)

JP4114079 (A)

Abstract of JP 5311137 (A)

PURPOSE:To obtain the composition having excellent tackiness and adhesiveness at normal temperature and adhesiveness at high temperature by compounding an emulsion of an acrylic polymer with an emulsion of a specific tackifier resin having high softening point. CONSTITUTION:The objective composition contains (A) an emulsion of an acrylic polymer composed mainly of a (meth)acrylic acid ester and (B) an emulsion of a tackifier resin having a softening point of 150-185 deg.C and produced by reacting (i) a resin acid containing a resin acid dimer (e.g. polymerized tall oil rosin) with (ii) a polyhydric alcohol. The component (i) can be produced e.g. by reacting a resin acid monomer (e.g. rosin) in a solvent (e.g. toluene) containing a catalyst (e.g. sulfuric acid) at 40-160 deg.C) for 1-5hr.; The component B can be emulsified e.g. by dissolving the component B in a solvent such as benzene, adding an emulsifier (e.g. an alkyl sulfate) and softened water to the solution, emulsifying with a high-pressure emulsifier and removing the solvent under reduced pressure.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2720712号

(45) 発行日 平成10年(1998)3月4日

(24) 登録日 平成9年(1997)11月21日

(51) Int. Cl. ⁶	分類記号	庁内整理番号	F I	特許表示箇所
C 0 9 J 133/09			C 0 9 J 133/08	
167/02			167/02	
// C 0 9 J 195/04			193/04	

請求項の数2(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平4-146457	(73) 特許権者	000165414 荒川化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(22) 出願日	平成4年(1992)5月12日	(72) 発明者	石本 司 大阪府城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
(65) 公開番号	特開平5-311187	(72) 発明者	後藤 和志 大阪府城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
(43) 公開日	平成5年(1993)11月22日	(72) 発明者	川上 修吾 大阪府城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
		審査官	川上 美寿

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性粘着剤組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルを主成分とするアクリル系重合体のエマルジョンと、(2) 樹脂酸ダイマーを5.0重量%以上含有してなる樹脂酸及び多価アルコールを反応せしめて得られ、かつ軟化点が150℃を越え185℃以下である粘着付与樹脂のエマルジョンを含有してなることを特徴とする水性粘着剤組成物。

【請求項2】 アクリル系重合体のエマルジョン100重量部(固形分換算)に対して、粘着付与樹脂のエマルジョンを2～40重量部(固形分換算)配合してなる請求項1記載の水性粘着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アクリル系重合体のエ

2

マルジョンに高軟化点の粘着付与樹脂のエマルジョンを配合してなる水性粘着剤組成物に関する。更に詳しくは、常温でのタック、接着力及び高温(一般に50～100℃程度の温度)での接着性に優れた水性粘着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 水性エマルジョン型粘着剤は有機溶剤型粘着剤に比べて、大気汚染がないこと、安全衛生に優れていること及び資源に達すること等の種々の利点を有するため、近年急速に有機溶剤型から水性エマルジョン型に転換される傾向にある。こうして、水性エマルジョン型粘着剤の用途が拡大するにつれて、求められる性能もより高度になり、かかる要求性能の一つにポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン基材に対する高温での接着力が重視されている。このような性能が要求

3

される用途としては、たとえば自動車のエンジン部分、
 明燃気品、自動車の車体等があげられる。

【0003】一般に、アクリル系重合体のエマルジョン
 に水添ロジン、ロジングリセリンエステル等の粘着付与
 樹脂のエマルジョンを配合することによりポリオレフ
 ィン基材に対する粘着力を改善することが行われている
 が、この場合常温での粘着力をいくぶんかは改良できる
 ものの高温での粘着力の問題に関しては未だ改良されて
 いない。また、ある程度高温での粘着力の問題を改良で
 きたものは、かえって常温でのタック、粘着力が低下す
 る傾向がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高温でのタ
 ック、粘着力、および高温での粘着性に優れた水性エマ
 ルジョン型の粘着剤組成物を提供することを目的とす
 る。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、既存のア
 クリル系重合体のエマルジョンに粘着付与樹脂のエマ
 ルジョンを配合してなる水性粘着剤組成物の有する上記
 課題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、粘着付与樹脂と
 して特定の高軟化点の粘着付与樹脂を用いてなる水性
 粘着剤組成物を使用した場合に、ポリオレフィンに対
 する常温でのタック、粘着力はもとより、高温での粘着
 力も同時に付与できることを見出し、本発明を完成する
 に至った。

【0006】すなわち、本発明は、(1)アクリル酸エ
 ステル及び/又はメタクリル酸エステルを主成分とする
 アクリル系重合体のエマルジョンと、(2)樹脂酸ダイ
 マーを60重量%以上含有してなる樹脂酸及び多価アル
 コールを反応せしめて得られ、かつ軟化点が150℃を
 超え185℃以下である粘着付与樹脂のエマルジョン
 を含有してなることを特徴とする水性粘着剤組成物に關
 する。

【0007】本発明において用いるアクリル系重合体の
 エマルジョンとは、一般に各種のアクリル系粘着剤に用
 いられているエマルジョンが使用できる。故アクリル系
 重合体のエマルジョンは、通常アクリル酸エステル及び
 /又はメタクリル酸エステルを乳化重合の方法として行
 なわれる一括仕込み重合法、モノマー逐次添加重合法、
 乳化モノマー逐次添加重合法、シード重合法等に付すこ
 とにより容易に製造することができる。

【0008】ここで、使用されるアクリル酸エステル、
 メタクリル酸エステル（以下、(メタ)アクリル酸エス
 テルとする）モノマーとしては(メタ)アクリル酸メチ
 ルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メ
 タ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2
 -エチルヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸グリシ
 ルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチ
 ルエステル等をあげることができ、これらの一種を単独

4

で、あるいは二種以上を配合して用いる。また、得られ
 るエマルジョンに安定性を付与するため前記(メタ)ア
 クリル酸エステルの一部に換えて(メタ)アクリル酸を
 少量使用することができる。さらに所望により(メタ)
 アクリル酸エステル重合体の接着特性を損なわない程度
 において共重合可能なモノマー、たとえば、酢酸ビニ
 ル、スチレン等を併用することもできる。これら(メ
 タ)アクリル酸エステルを主成分とする重合体のガラス
 転移温度は通常-70〜0℃程度、好ましくは-60〜
 -10℃である。0℃を超える場合にはタックが著しく
 低下し好ましくない。また、アクリル系重合体のエマ
 ルジョンに用いられる乳化剤にはアニオン系乳化剤、部
 分ケン化ポリビニルアルコール等が使用でき、その使用量
 は該重合体100重量部に対して通常、1〜5重量部
 程度、好ましくは、5〜3重量部である。

【0009】他方、本発明の水性粘着剤組成物中の一成
 分である高軟化点の粘着付与樹脂のエマルジョンに用
 いる高軟化点の粘着付与樹脂としては、樹脂酸ダイマ
 ーを60重量%以上含有してなる樹脂酸及び多価アルコ
 ールを反応せしめて得られ、かつ軟化点が150℃を
 超え185℃以下の樹脂酸エステルを使用することが必須
 とされる。好ましくは軟化点が155〜165℃である
 のがよい。軟化点が150℃以下の場合にはアクリル系
 粘着剤組成物の高温粘着力が低下する傾向があり、軟化
 点が185℃を超える場合には、アクリル系粘着剤組成
 物の常温でのタック、アクリル系重合体のエマルジョン
 との相溶性が著しく低下する傾向がある。

【0010】ここで、樹脂酸ダイマーとは、通常、重合
 ロジンと称されるものであり、ガムロジン、ウッドロジ
 ン、トール袖ロジン等のロジン類等の樹脂酸モノマーの
 主に二重化物等があげられる。樹脂酸ダイマーを製造す
 る方法は特に制限されず、公知の方法を採用することが
 でき、たとえば、ロジン類等の樹脂酸モノマーを硫酸、
 フッ化水素、塩化アルミニウム、四塩化チタン等の触媒
 を含むトルエン、キシレン等の溶媒中、温度40〜16
 0℃程度で、1〜5時間程度反応させる方法等があげら
 れる。得られる反応生成物中に占める樹脂酸ダイマーの
 割合は反応温度、反応時間等により異なり、樹脂酸モノ
 マーが完全に二重化等した樹脂酸ダイマー単独物が得ら
 れる場合の他、未反応の樹脂酸モノマーと樹脂酸ダイマ
 ーとの混合物等が得られる場合があるが、本発明では樹
 脂酸ダイマーを含有してなる樹脂酸として前記いずれの
 場合も使用できる。また、本発明では高軟化点の粘着付
 与樹脂とするために、前記反応生成物における、樹
 脂酸ダイマーの含有率は60重量%以上である。

【0011】かかる樹脂酸ダイマーを含有してなる樹脂
 酸の具体例としてはトール袖系重合ロジン（商品名「シ
 ルバタック140」、アリブナケミカル社製）、ウッド
 系重合ロジン（商品名「ダイマレックス」、ハーキュレ
 ス社製）、ガム系重合ロジン等があげられる。

5

【0012】なお、本発明の多価アルコールと反応させる樹脂酸ダイマーを60重量%以上含有してなる樹脂酸の調製にあたっては、前記反応生成物である樹脂酸ダイマー単独物、または未反応の樹脂酸モノマーと樹脂酸ダイマーとの混合物をそのまま使用できる他、これら反応生成物にさらに樹脂酸モノマーを加えて、樹脂酸ダイマーを60重量%以上含有してなる樹脂酸を調製することもできる。

【0013】多価アルコールとしては、得られる高軟化点の粘着付与樹脂である樹脂酸エステルの分子量および軟化点を考慮して適宜に選択すればよく、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の二価アルコール、グリセリン等の三価アルコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ホリグリセリン等の四価以上のアルコール等があげられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

【0014】前記樹脂酸エステルの製造法としては通常のエステル化反応を採用すればよく、たとえば樹脂酸ダイマーを60重量%以上含有してなる樹脂酸および多価アルコールを溶媒の存在下または不存在下に、250〜280℃程度で、1〜8時間程度加熱脱水反応させる方法によればよい。ここで溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒を使用するのがよい。

【0015】また、樹脂酸ダイマーを60重量%以上含有してなる樹脂酸および多価アルコールの仕込み比率は特に制限されず、得られる樹脂酸エステルの水酸基量が5〜100程度の範囲となるように調整すればよい。通常は樹脂酸ダイマーを60重量%以上含有してなる樹脂酸のカルボキシル基当量に対し、1.0〜2.0倍当量程度の水酸基を有する量が多価アルコールを使用するのがよい。

【0016】上記で得られた高軟化点の粘着付与樹脂をエマルジョン化するのに使用する乳化剤としてはα-オレフィンスルホン化物、アルキルサルフェート、アルキルフェニルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアラキルフェニルエーテルのスルホコハク酸のハーフエステル塩、ロジン石鹼等のアニオン系乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のノニオン系乳化剤を例示できる。また、乳化剤量は特に限定されないが通常、該粘着付与樹脂100重量部に対し、固形分換算で1〜10重量部程度、好ましくは1〜5重量部である。10重量部を超える場合には得られる粘着剤の耐水性が低下する。1重量部に満たない場合には乳化時の樹脂エマルジョンの安定性が悪くなる。

【0017】高軟化点の粘着付与樹脂をエマルジョン化する方法としては、前記樹脂酸エステルをベンゼン、トルエン等の溶剤に溶解したのち前記乳化剤と軟水を添加し、高圧乳化機を用いてエマルジョン化したのち減圧

6

下に溶剤を除去する方法、または、樹脂の軟化点が約90℃以下となるよう少量のベンゼン、トルエン等の溶剤を混合し、つづいて乳化剤を練り込み、さらに軟水を徐々に添加してゆき乾相乳化させてエマルジョンを得たのち溶剤を減圧下に除去またはそのまま使用する方法、あるいはオートクレーブ中にて樹脂の軟化点以上に昇温して乳化剤を練り込み熱水を徐々に添加してゆき乾相乳化させてエマルジョン化する方法等をあげることができ、いずれの方法によってもよい。

【0018】本発明の水性粘着剤組成物はアクリル系重合体のエマルジョンの固形分換算量100重量部に対して、高軟化点の粘着付与樹脂のエマルジョンの固形分換算量が2〜40重量部程度の範囲で配合して適用するのが好ましい。特に好ましいのは7〜15重量部である。粘着付与樹脂のエマルジョンの添加量が2重量部に満たない場合には十分な高温接着力を付与することが困難となり、40重量部を超える場合には接着力の低下のみならず粘着剤が固くなりタックも低下するため好ましくない。

【0019】本発明の水性粘着剤組成物は必要に応じて清濁剤、増粘剤、充填剤、酸化防止剤、耐水化剤、造膜助剤等を若干使用してもよい。

【0020】

【発明の効果】本発明の水性粘着剤組成物は、従来のアクリル系粘着剤の使用されていた種々の用途に極めて好適に使用できる。殊にポリオレフィン基材に対し、特に高温での接着力、タック及び高温での接着性に優れたアクリル系粘着剤組成物を提供することができる。したがって、自動車のエンジン部分、羽根部品、自動車の車体等の高温にさらされる場所で用いられるラベル、シート、粘着テープ、両面接着テープ等に特に好適に用いられる。

【0021】

【実施例】以下に製造例、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、各例中、部及び%は特記しない限りすべて重量基準である。

【0022】製造例1（アクリル系重合体のエマルジョンの製造）

（1）水44.46部

（2）アニオン系乳化剤（商品名ハイテノールS、固形分50%、第一工業製薬（株）製）0.90部

（3）アクリル酸ブチルエステル43.90部およびアクリル酸1.36部

（4）触媒（過硫酸カリウム）0.23部、pH調整剤（重ソウ）0.11部および水9.04部

攪拌容器、冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた四つ口フラスコ中、70℃の窒素ガス気流下で、上記

（1）および（2）を溶解した後、攪拌下に上記（3）および（4）の合計の110部を添加し70℃で窒素

50

ガス気流下にて30分間予備反応を行ない、その後、

(3)および(4)の合計の9/10量を2時間かけて滴下し、滴下量を待たない。(3)および(4)の全量を滴下し終った後、1時間光熱反応を70℃で行ない、室温に冷却後、100メッシュ金網ろ過を行ないながら取り出し、固形分45.7%のアクリル系重合体のエマルジョンを得た。

【0023】製造例2（高軟化点の粘着付与耐樹脂の製造）

攪拌装置、冷却管、分水層および窒素導入管を備えた反応装置に樹脂酸ダイマーを60%含有するガム系重合ロジン100部（ガムロジン34部とガムロジンの樹脂酸ダイマー66部からなる樹脂酸）、ペンタエリスリトール14部を仕込んだ後、窒素ガス気流下に系内温度が250℃となるまで加熱した。同温度で2時間反応させた後、さらに280℃まで昇温し、同温度で7時間反応させた。その後、減圧下に低沸点成分を除去し、樹脂酸のペンタエリスリトールエステル（粘着付与耐樹脂）を得た。軟化点は155.0℃、酸価13.3、水酸価541、熱重（ガードナー）は11であった。

【0024】製造例3～6（高軟化点の粘着付与耐樹脂の製造）

樹脂酸および多価アルコールの仕込量を表1に示すように代えた他は製造例2と同様に行った。得られた粘着付与耐樹脂の恒数は表1に示す。

【0025】実施例1

製造例2で得た粘着付与耐樹脂100部をトルエン60部に100℃にて約1時間溶解した後、80℃まで冷却してアニオン系乳化剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）を固形分換算で3部および水160部を添加し75℃にて1時間攪拌し予備乳化を行なった。得られた予備乳化物を高圧乳化機（マントンガウリン社製）により300kg/cm²の圧力で高圧乳化して乳化物を得た。次いで、減圧蒸留装置に前記乳化物200部を仕込み50℃、100mmHgの条件下に6時間減圧蒸留を行ない固形分50%の粘着付与耐樹脂のエマルジ

ョンを得た。このようにして得た粘着付与耐樹脂のエマルジョン10部（固形分換算）と製造例1で得られたアクリル系重合体のエマルジョン90部（固形分換算）を混合し、さらに、アクリル系の増粘剤としてプライマルA SE-60（日本アクリル社製）0.5部（固形分換算）を添加しアンモニア水にて増粘させて水性粘着剤組成物を得た。

【0026】実施例2～3および比較例1～3

実施例1において、アクリル系重合体のエマルジョンの配合量、または粘着付与耐樹脂の種類もしくは粘着付与耐樹脂のエマルジョンの配合量を表2示すように代えた他は実施例1と全く同様に行ない各々の水性粘着剤組成物を得た。

【0027】（性能評価）各実施例および比較例にて調製した水性粘着剤組成物を乾燥後の糊厚が30μmとなるように厚さ40μmのポリエステルフィルムに塗布し、105℃の循環乾燥器中にて3分間乾燥し、粘着シートを作成して各種試験を行なった結果を表2に示す。

【0028】各試験は以下の方法による。

【0029】（接着力）：測定温度20℃と80℃において、引張速度300mm/分で、180度剥離したときの、接着力（g/cm）を測定した。接着体は、ポリプロピレン板（PP）である。

【0030】（タック）：JIS Z 0237に記載されたJ. Dow法により傾斜度30度、測定温度20℃で測定した。表2中の数値はBall No.を示す。

【0031】（凝集力）：JIS C 2107により、貼付面積25×25mm²、荷重1kgで、対ステンレス板に対する、40℃での1時間後のずれ（mm）を測定した。

【0032】（シートの張り）：乾燥後の粘着シートを目視で判定した。×は張りのあるものを、○は張りのないものを示す。

【0033】

【表1】

10

20

30

	樹 脂 酸		多価アルコール		性 質		
	ゴムロジ ン	炭素酸 イマー	ペンタ エリス リトール	グリセ リン	軟化点 (℃)	粘度	水酸 基価
	(部)	(部)	(部)	(部)			
製造例2	34	66	14	0	155	12.3	41
製造例3	15	85	10	0	168	13.1	26
製造例4	30	70	10	2	152	13.4	39
製造例5	64	36	14	0	125	12.0	41
製造例6	100	0	12	0	99	12.1	25

【0034】

* * 【表2】

	アクリ ル系塗 合体の エマル ジョン (部)	粘着付与剤樹脂のエ マルジョン		性 質 評 価				
		使用した 粘着付与 剤樹脂の 種類	樹脂エマ ルジョン (部)	接着力		タ ック ク (mm)	凝集 力	潤り
				20 ℃	60 ℃			
実施例1	90	製造例2	10	1.30	0.55	2	0.0	○
実施例2	90	製造例3	10	1.25	0.65	2	0.0	○
実施例3	90	製造例4	10	1.30	0.57	9	0.0	○
比較例1	90	製造例5	10	1.28	0.23	9	0.0	○
比較例2	90	製造例6	10	0.95	0.01	9	0.0	○
比較例3	100	----	0	0.50	0.01	11	0.0	○

フロントページの続き

(5) 参考文献 特開 昭61-241064 (J P, A)

特開 昭64-15882 (J P, A)

特開 平4-214579 (J P, A)